

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-213127

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl. C08L 79/04

C08J 5/18

C08K 5/16

D01F 6/94

(21)Application number : 2002-018786 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.2002 (72)Inventor : ABE YUKIHIRO
MATSUOKA TAKESHI
KIRIYAMA KOHEI

(54) HIGHLY DURABLE POLYBENZAZOLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polybenzazole composition, a fiber, and a film that have a high strength retention even after restored at a high temperature and high humidity for a long time.

SOLUTION: The highly durable polybenzazole composition, the fiber, and the film contain a basic material that dissolves in water or a hydrophilic solvent such as guanidines and triazoles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2005

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application other

BEST AVAILABLE COPY

than the examiner's decision of rejection
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect
the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The high endurance polybenzazole constituent characterized by containing
an alkali.

[Claim 2] The high endurance polybenzazole constituent according to claim 1
characterized by an alkali being an organic compound.

[Claim 3] The high endurance polybenzazole constituent according to claim 1
characterized by being the organic compound which an alkali dissolves in water or a
hydrophilic solvent.

[Claim 4] The high endurance polybenzazole constituent according to claim 1 with
which an alkali is characterized by being guanidine, triazoles, quinazoline, piperidines,
aniline, pyridines, or cyanuric acid.

[Claim 5] High endurance polybenzazole fiber characterized by consisting of a
polybenzazole constituent of claim 1.

[Claim 6] The high endurance polybenzazole film characterized by consisting of a polybenzazole constituent of claim 1.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fiber or the film which consists of a high endurance polybenzazole constituent which makes polybenzazole come to contain the stabilizing agent which gives the preservation stability which was excellent to polybenzazole, and this polybenzazole constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fiber which consists of a polymer (it is hereafter called polybenzazole) of the poly benzoxazole (PBO), polybenzimidazole (PBI), or polybenzothiazole (PBT) as a high heatproof and high powerful fiber is known.

[0003] Usually, polybenzazole fiber is manufactured by carrying out liquid crystal spinning, using a mineral acid as a solvent. The polymer dope which came out of the spinning nozzle goes into a rinsing process, and a mineral acid is extracted in a water layer. At this rinsing process, yarn passes along the water-solution tub of inorganic base nature compounds, such as a sodium hydroxide, after being washed with water thoroughly, and the mineral acid which remains without being extracted in yarn is neutralized. Then, it is washed again. It is very important that a basic compound is given so that it may be neutralized to the interior of yarn. When the amount of grants of a rinsing condition and an inorganic base nature compound is changed by the cause to some extent, the internal environment of yarn shifts to an acidity or basicity side. When it remains in a form with a mineral acid inadequate in neutralization in yarn and is put to the bottom of an elevated temperature and high humidity for a long time, as for polybenzazole fiber, the tensile strength tends to fall.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, even when it remains in a form with a certain reason inadequate [a mineral acid] in neutralization, polybenzazole fiber and a film with the small powerful fall by having been put to the bottom of an elevated temperature and high humidity for a long time are desired. This invention makes it a technical problem for this powerful fall to obtain small polybenzazole.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention at last, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, this invention consists of the following configuration.

1. High endurance polybenzazole constituent characterized by containing alkali.
2. High endurance polybenzazole constituent of the 1st publication of the above characterized by alkali being organic compound.
3. High endurance polybenzazole constituent of the 1st publication of the above characterized by being organic compound which alkali dissolves in water or hydrophilic solvent.
4. High endurance polybenzazole constituent of the 1st publication of the above with which alkali is characterized by being guanidine, triazoles, quinazoline, piperidines, aniline, pyridines, or cyanuric acid.
5. High endurance polybenzazole fiber characterized by consisting of polybenzazole constituent of the above 1st.
6. High endurance polybenzazole film characterized by consisting of polybenzazole constituent of the above 1st.

Hereafter, this invention is explained in full detail.

[0006] As guanidine in this invention, aminoguanidine bicarbonate, 1, 3-bis(2-benzothiazolyl) guanidine, 1,3-diphenylguanidine, 1, 3-JI (o-toluy) guanidine, 1 and 2, 3-triphenyl guanidine, etc. are raised. As triazoles, 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazol, 3-amino-1,2,4-triazole, 2-[2-hydroxy-3-(3, 4, 5, 6-tetrahydro phthalimide methyl)-5-methylphenyl] benzotriazol, 2-(3, 5-G tert-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, etc. are mentioned. As quinazoline, a piperazine etc. is raised as piperidines to which quinazoline -2, 4-dione, etc. are raised. As aniline, an aniline, an o-hydroxy aniline, o-phenoxy aniline, a p-hydroxy aniline, etc. are raised. A pyridine etc. is raised as pyridines. Or isocyanuric acid etc. is raised as cyanuric acid. There may also be concomitant use of one or two compounds or more of these basic organic compounds. An addition is 0.1% - 10% preferably 0.01% to 20% to polybenzazole. Of course, this invention technical contents are not limited to these.

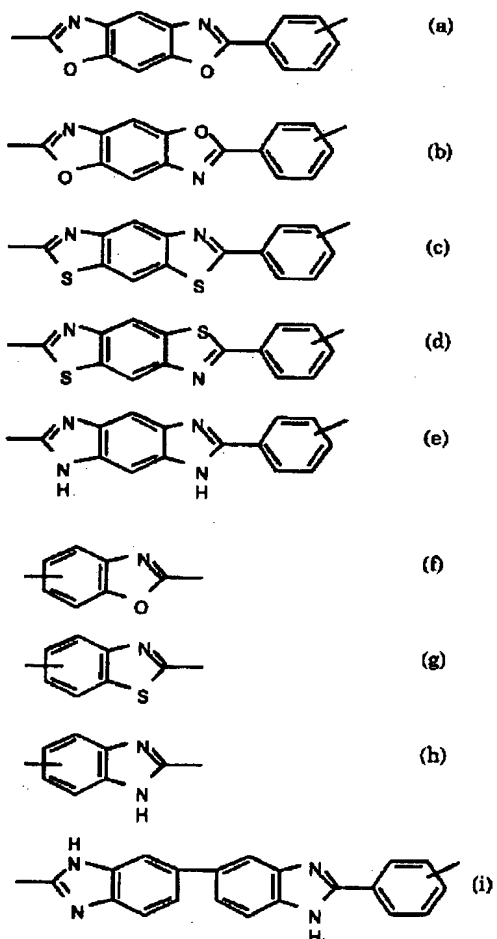
[0007] The polybenzazole in this invention means the polymer more than a kind chosen from the poly benzooxazole (PBO), polybenzothiazole (PBT), or polybenzimidazole (PBI). In this invention, PBO needs to say the polymer containing the oxazole ring combined with the aromatic series radical, and the aromatic series

radical does not necessarily need to be the benzene ring. Furthermore, the polymer which PBO becomes from the unit of two or more oxazole rings combined with Pori (phenylene benzoscrew oxazole) or an aromatic series radical is contained widely. The same view is applied also to PBT or PBI. moreover, PBO and PBT -- and -- or the mixture of two or the polybenzazole polymers beyond it, such as a block of the mixture of PBI, and PBO, PBT and PBI or a random copolymer, a copolymer, and block polymer are also contained. Preferably, polybenzazole is a rye OTORO pick liquid crystal polymer (liquid crystal is formed by specific concentration among a mineral acid), and its poly benzooxazole is desirable in this invention.

[0008] As a structural unit included in a PBZ polymer, it is preferably chosen from a rye OTORO pick liquid crystal polymer. A monomeric unit consists of the monomeric unit indicated by structure-expression (a) - (i).

[0009]

[Formula 1]



[0010] The solution (it is called a polymer dope) of a polybenzazole polymer can be easily prepared by carrying out the polymerization of the polymer in an acidic solvent. It is a mineral acid preferably as a solvent, for example, although there is a sulfuric acid, methysulfonic acid, or polyphosphoric acid, it is polyphosphoric acid most preferably. The polymer concentration in a dope is 1 - 20% preferably 1 to 30%.

[0011] In this invention, a polymer or a suitable copolymer, and a suitable dope are compounded by the well-known approach. For example, it is indicated by Wolfe's and others U.S. Pat. No. 4,533,693 specification (1985, 8, 6), Sybert's and others U.S. Pat. No. 4,772,678 specification (1988, 9, 22), the U.S. Pat. No. 4,847,350 specification (1989, 7, 11) of Harris, or Gregory's and others U.S. Pat. No. 5,089,591 specification (1992, 2, 18). When it summarizes, a suitable monomer reacts in the acid solution of dehydration nature by the non-oxidizing quality, and is made to react to it by the non-oxidizing atmosphere according to gradual or raising temperature with a fixed programming rate from about 60 degrees C of bases of high-speed churning and high shear conditions to 230 degrees C.

[0012] When manufacturing fiber, a dope is extruded from a spinneret, is extended in space, and is formed in a filament. The suitable manufacturing method is indicated by the bibliography and the U.S. Pat. No. 5,034,250 specification which were described previously. The dope which came out of the spinneret goes into the space between a spinneret and a washing bus. Although this space is generally called the air gap, it is not necessary to be air. Without this space removing a solvent, it needs to be filled with the dope and the solvent which does not react, for example, air, nitrogen, an argon, helium, a carbon dioxide, etc. are mentioned.

[0013] The filament behind spinning is washed in order to avoid too much extension, and some solvents are removed. And it is washed further and is suitably washed by neutralization and the pan by inorganic base nature matter, such as a sodium hydroxide. Almost all solvents are removed even in this phase. Washing here is being compatibility to the mineral acid which is dissolving the polybenzazole polymer, contacting fiber or a filament into the liquid which does not serve as a solvent to a polybenzazole polymer, and removing an acid solvent from a dope. There is mixture of water, water, and an acid solvent as a suitable penetrant remover object. A filament is desirable and 8000 ppm or less of residual mineral-acid concentration are washed by 5000 ppm or less still more preferably. Then, as for a filament, desiccation, heat treatment, rolling up, etc. are performed if needed. Polybenzazole fiber is applicable to a rope, a cable, a fiber reinforced composite material, or incised-wound-proof garments.

[0014] When manufacturing a film, a uniaxial orientation film is made by extruding a viscous dope on a rotating drum as typically indicated by the U.S. Pat. No. 4,487,735 specification etc. This is extruded as a tube and biaxial orientation is carried out an entrainment or by pushing in on a mandrel. Subsequently, a film can be made to form by dipping underwater and making it solidify. And a solvent is removable by washing further.

[0015] It is not limited especially as the approach, i.e., a method of making polybenzazole contain said alkali, of obtaining this invention constituent, but can be made to contain in front of the polymerization phase of polybenzazole, the washing phase of a dope, and a desiccation process, or in a post-processing phase. As the approach of grant of the alkali in the polymerization phase of polybenzazole, in case a raw material is prepared, the approach of teaching an alkali to coincidence, and gradual or the approach of adding an alkali at the time of the arbitration to which raise temperature and it is made to react with a fixed programming rate and the approach of adding an alkali at the time of polymerization reaction termination are desirable. The approach which dissolves an alkali in water or a hydrophilic organic solvent, and is immersed in a dope, a filament, or a film into this solution as the grant approach before the washing phase of the dope of polybenzazole or a desiccation process is desirable. As the approach of grant in the post-processing phase used as upright structure, an alkali is dissolved in a solvent, it is immersed, a solvent washes multifilament, a staple, a fabric, etc. behind, and the approach only except a solvent is desirable. 0.1 seconds or more, preferably, if the immersion time amount in the case of granting an alkali is 10 seconds or more, it can grant an amount enough for any number of seconds. Moreover, the simultaneous adding of two or more kinds of alkalis is also possible.

[0016] 50 degree C or more of ***** are fixed by usually drying below 300 degrees C after rinsing. The tensile strength retention after heat treatment has 80% or more to the polybenzazole molding object which has not given the alkali, and there are few bad influences to the polymer by heat treatment.

[0017] About the chemical existence condition or chemical operation of an alkali in the interior of fiber, it does not understand clearly. The moisture in an environment invades in polybenzazole fiber or a film under an elevated temperature and high humidity simply, and a remaining mineral acid dissociates with this moisture, and emits a proton. This invention is not restrained by this consideration although it is presumed that the fall on the strength is prevented by an alkali's catching this proton and maintaining the inside of a system at neutrality.

[0018] The evaluation approach is as follows. Evaluation of the reinforcement under

an elevated temperature and high humidity was evaluated by measuring the retention of fiber before and after saving under an environment on the strength whenever [high-humidity/temperature] about fiber and a film. whenever [high-humidity/temperature] -- the storage trial in the bottom -- the Yamato science company make -- Humidic Chamber 1G43M were used. Fiber or a film was twisted around the bobbin with a diameter of 5cm, it set in equipment, and continuous running was performed for 100 days under 80 degrees C and conditions of 80% of relative humidity.

[0019] Retention on the strength measured the fiber reinforcement before and behind storage according to JIS-L1013 with the tensilon testing machine (the product made from A&D, form RTM 250) whenever [high-humidity/temperature], and *(ed) and calculated the fiber value on the strength after an exposure test with the fiber value on the strength before a storage trial whenever [high-humidity/temperature]. About the film, after cutting into 8.5 micrometers in die length of 5cm, width of face of 1mm, and thickness, it asked for reinforcement similarly.

[0020]

[Example] Although an example is used for below and this invention is concretely explained to it, of course, it is also possible to add and carry out modification suitably [this invention / in the range which does not receive a limit according to the following example and may suit the main point of the account of order] from the first, and each of they is contained in the technical range of this invention. In addition, each characteristic value in an example was measured by the following approaches.

[0021] Film-like polybenzazole: It pressed after preparing the polyphosphoric acid solution (polymer dope) of polybenzazole in the condition of having inserted into the polytetrafluoroethylene sheet under 175 degrees C and 150kg/cm² conditions with the heat press machine. Then, it extended 3 times in 3 times and a longitudinal direction to the lengthwise direction at 130 degrees C, inserting a polymer dope into a polytetrafluoroethylene sheet. The dope was stripped off from the polytetrafluoroethylene sheet after cooling, and it rinsed until residual Lynn concentration was set to 5000 ppm or less.

[0022] Spinning: It carried out on conditions from which the diameter of a filament becomes 11.5 micrometers and 1.5 deniers. the spinning temperature of 150 degrees C -- 160 micrometers of apertures, and a hole -- it extruded during the 1st washing bath arranged so that a filament may be completed from the nozzle of a-340 number in a suitable location and it may be made multifilament. The quenching chamber was installed in the air gap between a spinning nozzle and the 1st washing bath so that a

filament might be extended at more uniform temperature. Air gap length could be 30cm. The filament was spun in 60-degree C air. The take-up-machine rate was considered as a part for 200m/, and spinning draw magnification was set to 30. It rinsed until the residual phosphoric-acid concentration in polybenzazole fiber was set to 5000 ppm or less.

[0023] (Example 1) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 28 dL/g by the above-mentioned approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. 450g of aminoguanidine bicarbonates was dipped at 50 degrees C for 3 hours during the bath obtained by dissolving in water 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0024] (Example 2) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 27 dL/g by the above-mentioned approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. 3-amino-1,2,4-triazole 500g was dipped at 50 degrees C for 6 hours during the bath obtained by dissolving in water 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0025] (Example 3) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 29 dL/g by the above-mentioned approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. 1,3-diphenylguanidine 500g was dipped at 50 degrees C for 10 hours during the bath obtained by dissolving in acetone 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0026] (Example 4) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 28 dL/g by the above-mentioned

approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. 1 and 3-bis(2-benzothiazolyl) guanidine 500g was dipped at 50 degrees C for 9 hours during the bath obtained by dissolving in acetone 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0027] (Example 5) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 28 dL/g by the above-mentioned approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazol 500g was dipped at 50 degrees C for 5 hours during the bath obtained by dissolving in acetone 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0028] (Example 6) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 28 dL/g by the above-mentioned approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. Quinazoline -2 and 4-dione 500g was dipped at 50 degrees C for 10 hours during the bath obtained by dissolving in acetone 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0029] (Example 7) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 29 dL/g by the above-mentioned approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. Pyrazine 500g was dipped at 50 degrees C for 10 hours during the bath obtained by dissolving in water 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0030] (Example 8) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 28 dL/g by the above-mentioned

approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. 500g of isocyanuric acid was dipped at 50 degrees C for 9 hours during the bath obtained by dissolving in DMF10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0031] (Example 9) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 14 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 30 dL/g by the above-mentioned approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. Aniline 500g was dipped at 50 degrees C for 20 hours during the bath obtained by dissolving in water 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0032] (Example 10) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 13 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 28 dL/g by the above-mentioned approach, and rolled round 1500m to the yarn tube. Pyridine 300g was dipped at 50 degrees C for 10 hours during the bath obtained by dissolving in water 10L, and it dried at 80 degrees C for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0033] (Example 1 of a comparison) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution carried out spinning of the spinning dope which consists of polyphosphoric acid of 88% of phosphorus-pentaoxide content to 14 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 28 dL/g by the above-mentioned approach. This yarn was dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained yarn] is shown in Table 1.

[0034]

[Table 1]

| <u>引っ張り強度保持率</u> | |
|------------------|----------|
| | <u>%</u> |
| 実施例 1 | 85 |
| 実施例 2 | 84 |
| 実施例 3 | 82 |
| 実施例 4 | 80 |
| 実施例 5 | 84 |
| 実施例 6 | 85 |
| 実施例 7 | 85 |
| 実施例 8 | 84 |
| 実施例 9 | 82 |
| 実施例 10 | 80 |
| 比較例 1 | 45 |

[0035] (Example 11) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution made the dope which consists of polyphosphoric acid of 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 25 dL/g, and 88% of phosphorus-pentaoxide content the shape of a film by the above-mentioned approach. This film-like matter was dipped for 1 minute during the bath obtained by dissolving 100g of aminoguanidine bicarbonates into water 10L, and it dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained film] is shown in Table 2.

[0036] (Example 12) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution made the dope which consists of polyphosphoric acid of 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 24 dL/g, and 88% of phosphorus-pentaoxide content the shape of a film by the above-mentioned approach. This film-like matter was dipped for 1 minute during the bath obtained by dissolving 3-amino-1,2,4-triazole 100g into water 10L, and it dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained film] is shown in Table 2.

[0037] (Example 13) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution made the dope which consists of polyphosphoric acid of 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 25 dL/g, and 88% of phosphorus-pentaoxide content the shape of a film by the above-mentioned approach. This film-like matter was dipped for 1 minute during the bath obtained by dissolving 100g of isocyanuric acid into DMF10L, and it dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained film] is shown in Table 2.

[0038] (Example 14) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution made the dope which consists of polyphosphoric acid of 14 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 25 dL/g, and 88% of phosphorus-pentaoxide content the shape of a film by the above-mentioned approach. This film-like matter was dipped for 1 minute during the bath obtained by dissolving pyrazine 100g into water 10L, and it dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained film] is shown in Table 2.

[0039] (Example 15) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution made the dope which consists of polyphosphoric acid of 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 25 dL/g, and 88% of phosphorus-pentaoxide content the shape of a film by the above-mentioned approach. This film-like matter was dipped for 1 minute during the bath obtained by dissolving quinazoline -2 and 4-dione 100g into acetone 10L, and it dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained film] is shown in Table 2.

[0040] (Example 16) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution made the dope which consists of polyphosphoric acid of 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 23 dL/g, and 88% of phosphorus-pentaoxide content the shape of a film by the above-mentioned approach. This film-like matter was dipped for 1 minute during the bath obtained by dissolving aniline 100g into water 10L, and it dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained film] is shown in Table 2.

[0041] (Example 17) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution made the dope which consists of polyphosphoric acid of 14 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 26 dL/g, and 88% of phosphorus-pentaoxide content the shape of a film by the above-mentioned approach. This film-like matter was dipped for 1 minute during the bath obtained by dissolving pyridine 100g into water 10L, and it dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained film] is shown in Table 2.

[0042] (Example 2 of a comparison) The intrinsic viscosity measured with the 30-degree C methansulfonic acid solution made the dope which consists of polyphosphoric acid of 12 % of the weight of poly para-phenylene benzoscrew oxazoles of 25 dL/g, and 88% of phosphorus-pentaoxide content the shape of a film by

the above-mentioned approach. It dried at 80 degrees C after washing with water for 4 hours. Thus, the result of having performed the storage trial whenever [high-humidity/temperature / of the obtained film] is shown in Table 2.

[0043]

[Table 2]

| | <u>強度保持率</u> |
|---------|--------------|
| | <u>%</u> |
| 実施例 1 1 | 8 3 |
| 実施例 1 2 | 7 0 |
| 実施例 1 3 | 8 8 |
| 実施例 1 4 | 6 6 |
| 実施例 1 5 | 7 3 |
| 実施例 1 6 | 6 4 |
| 実施例 1 7 | 6 7 |
| 実施例 1 8 | 6 8 |
| 実施例 1 9 | 6 0 |
| 実施例 2 0 | 6 5 |
| 比較例 2 | 4 2 |

[0044] The polybenzazole fiber and the film with which the basic organic compound was given are understood that the retention on the strength in the bottom is [whenever / high-humidity/temperature] high so that more clearly than Tables 1 and 2.

[0045]

[Effect of the Invention] Since its retention on the strength is high even after the constituent, the fiber, and the film concerning this invention are kept downward whenever [high-humidity/temperature] for a long time, they are contributing [can expand the field of the invention by leaps and bounds, and]-to the industrial world size.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-213127

(P2003-213127A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) |
|---------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 L 79/04 | | C 0 8 L 79/04 | B 4 F 0 7 1 |
| C 0 8 J 5/18 | C E Z | C 0 8 J 5/18 | C E Z 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 5/16 | | C 0 8 K 5/16 | 4 L 0 3 5 |
| D 0 1 F 6/94 | | D 0 1 F 6/94 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-18786(P2002-18786)

(22) 出願日 平成14年1月28日 (2002.1.28)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 阿部 幸浩

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 松岡 豪

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 霧山 晃平

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐久性ポリベンザゾール組成物

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿度下に長時間保管された後も強度保持率が高いポリベンザゾール組成物、繊維およびフィルムを提供すること。

【解決手段】 グアニジン類、トリアゾール類、等の水または親水性溶剤に溶解する塩基性物質を含有する高耐久性ポリベンザゾール組成物、繊維およびフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩基性物質を含有することを特徴とする高耐久性ポリベンザゾール組成物。

【請求項2】 塩基性物質が有機化合物であることを特徴とする請求項1記載の高耐久性ポリベンザゾール組成物。

【請求項3】 塩基性物質が水または親水性溶剤に溶解する有機化合物であることを特徴とする請求項1記載の高耐久性ポリベンザゾール組成物。

【請求項4】 塩基性物質が、グアニジン類、トリアゾール類、キナゾリン類、ピペリジン類、アニリン類、ピリジン類またはシアヌル酸類であることを特徴とする請求項1記載の高耐久性ポリベンザゾール組成物。

【請求項5】 請求項1のポリベンザゾール組成物からなることを特徴とする高耐久性ポリベンザゾール繊維。

【請求項6】 請求項1のポリベンザゾール組成物からなることを特徴とする高耐久性ポリベンザゾールフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリベンザゾールに対して優れた保存安定性を与える安定化剤をポリベンザゾールに含有させてなる高耐久性ポリベンザゾール組成物、及び該ポリベンザゾール組成物からなる繊維又はフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高耐熱、高強力繊維としてポリベンゾオキサゾール（PBO）、ポリベンズイミダゾール（PBI）またはポリベンゾチアゾール（PBT）のポリマー（以下、ポリベンザゾールと呼ぶ）からなる繊維が知られている。

【0003】 通常、ポリベンザゾール繊維は鉍酸を溶媒として液晶紡糸することにより製造される。紡糸ノズルを出たポリマードープは水洗工程に入り、鉍酸が水層に抽出される。この水洗工程では、糸は徹底的に水で洗浄された後、水酸化ナトリウム等の無機塩基性化合物の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに残っている鉍酸は中和される。その後、再び洗浄される。糸の内部まで中和されるように塩基性化合物を付与されることが非常に重要である。水洗状態および無機塩基性化合物の付与量が何らかの原因で変動した場合、糸の内部環境は酸性側または塩基性側へずれる。もし、糸中に鉍酸が中和不十分な形で残った場合、高温かつ高湿度下に長時間曝された時に、ポリベンザゾール繊維はその引っ張り強度が低下する傾向がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、何らかの理由で鉍酸が中和不十分な形で残った場合でも高温かつ高湿度下に長時間曝されたことによる強力低下が小さいポリベンザゾール繊維およびフィルムが望まれている。本発

明はこの強力低下が小さいポリベンザゾールを得ることを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 塩基性物質を含有することを特徴とする高耐久性ポリベンザゾール組成物。

2. 塩基性物質が有機化合物であることを特徴とする上記第1記載の高耐久性ポリベンザゾール組成物。

3. 塩基性物質が水または親水性溶剤に溶解する有機化合物であることを特徴とする上記第1記載の高耐久性ポリベンザゾール組成物。

4. 塩基性物質が、グアニジン類、トリアゾール類、キナゾリン類、ピペリジン類、アニリン類、ピリジン類またはシアヌル酸類であることを特徴とする上記第1記載の高耐久性ポリベンザゾール組成物。

5. 上記第1のポリベンザゾール組成物からなることを特徴とする高耐久性ポリベンザゾール繊維。

6. 上記第1のポリベンザゾール組成物からなることを特徴とする高耐久性ポリベンザゾールフィルム。

以下、本発明を詳述する。

【0006】 本発明におけるグアニジン類としては、重炭酸アミノグアニジン、1, 3-ビス（2-ベンゾチアゾリル）グアニジン、1, 3-ジフェニルグアニジン、1, 3-ジ（o-トルイル）グアニジン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン等があげられる。トリアゾール類としては2-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-（3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド-メチル）-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール等が挙げられる。キナゾリン類としては、キナゾリン-2, 4-ジオン等があげられる。ピペリジン類としてはピペラジン等があげられる。アニリン類としては、アニリン、o-ヒドロキシアニリン、o-フェノキシアニリン、p-ヒドロキシアニリン等があげられる。ピリジン類としてはピリジン等があげられる。またはシアヌル酸類としては、イソシアヌル酸等があげられる。これらの塩基性有機化合物の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。添加量はポリベンザゾールに対して0.01%~20%、好ましくは0.1%~10%である。勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

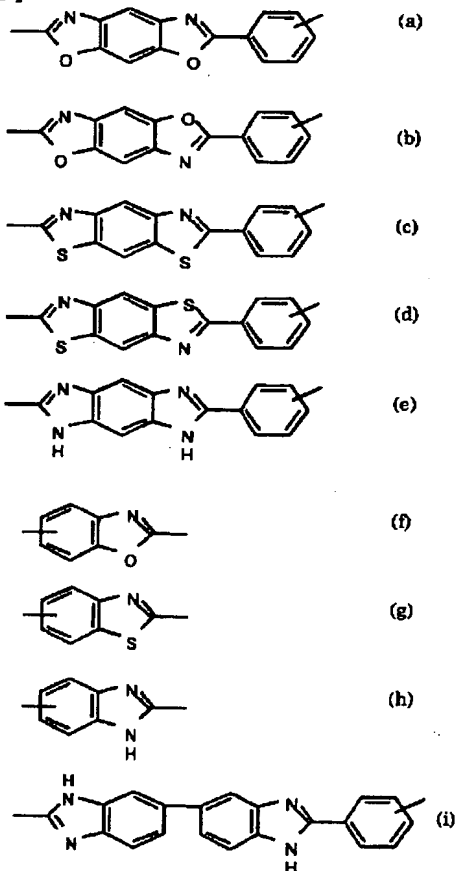
【0007】 本発明におけるポリベンザゾールとは、ポリベンゾオキサゾール（PBO）、ポリベンゾチアゾール（PBT）またはポリベンズイミダゾール（PBI）から選ばれる一種以上のポリマーをいう。本発明におい

ては、PBOは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要はない。さらにPBOは、ポリ(フェニレンベンゾビスオキサゾール)や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、PBTやPBIにも適用される。また、PBO、PBT及び、またはPBIの混合物、PBO、PBT及びPBIのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンザゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。好ましくは、ポリベンザゾールは、

ライオトロピック液晶ポリマーであり(鉱酸中、特定濃度で液晶を形成する)、本発明においてはポリベンゾオキサゾールが好ましい。

【0008】PBZポリマーに含まれる構造単位として

【化1】



【0010】ポリベンザゾールポリマーの溶液(ポリマードーブという)は、ポリマーを酸性溶媒中で重合することにより容易に調製することができる。溶媒として好ましくは鉱酸であり、例えば硫酸、メタンスルホン

酸、またはポリリン酸があるが、最も好ましくはポリリン酸である。ドーブ中のポリマー濃度は、1~30%、好ましくは1~20%である。

【0011】本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドーブは公知の方法で合成される。例えばWolfeらの米国特許第4,533,693号明細書(1985,8,6)、Sybertらの米国特許第4,772,678号明細書(1988,9,22)、Harrisの米国特許第4,847,350号明細書(1989,7,11)またはGregoryらの米国特許第5,089,591号明細書(1992,2,18)に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気中で高速攪拌及び高剪断条件のもと約60℃から230℃までの段階的または一定昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

【0012】繊維を製造する場合、ドーブは紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドーブは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドーブと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

【0013】紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム等の無機塩基性物質で中和、さらに洗浄される。この段階までにほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、繊維またはフィラメントをポリベンザゾールポリマーを溶解している鉱酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に接触させ、ドーブから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。ポリベンザゾール繊維はロープ、ケーブル、繊維強化複合材料または耐切創衣料等に応用可能である。

【0014】フィルムを製造する場合、典型的には米国特許第4,487,735号明細書等に記載されているように粘稠なドーブを回転ドラム上に押し出すことにより軸配向フィルムができる。これをチューブとして押し出し、マンドレル上で吹き込みまたは押し込むことにより二軸配向させる。次いで水中に浸して凝固させることにより、フィルムを形成させることができる。そして、更に洗浄することにより溶媒を除去することができる。

【0015】本発明組成物を得る方法として、つまり前

記塩基性物質をポリベンザゾールに含有させる方法としては特に限定されず、ポリベンザゾールの重合段階、ドーブの洗浄段階、乾燥工程前、または後加工段階で含有させることができる。ポリベンザゾールの重合段階での塩基性物質の付与の方法としては、原料を仕込む際に同時に塩基性物質を仕込む方法、段階的または一定昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で塩基性物質を添加する方法、また、重合反応終了時に塩基性物質を添加する方法が好ましい。ポリベンザゾールのドーブの洗浄段階または乾燥工程前での付与方法としては、水または親水性有機溶媒に塩基性物質を溶解し、この溶液中にドーブ、フィラメントまたはフィルムを浸漬する方法が好ましい。剛直な構造となった後加工段階での付与の方法としては、塩基性物質を溶剤に溶解し、マルチフィラメント、ステープル、ファブリック等を浸漬し、後に溶剤で洗浄して溶媒だけを除く方法が好ましい。塩基性物質を賦与する場合の浸漬時間は0.1秒以上、好ましくは10秒以上であれば何秒でも十分量を賦与することが出来る。また、2種類以上の塩基性物質の同時添加も可能である。

【0016】水洗後、50℃以上、通常300℃以下で乾燥することにより塩基性物質をを固定する。熱処理後の引っ張り強度保持率は、塩基性物質を付与していないポリベンザゾール成型体に対して80%以上を有し、熱処理によるポリマーへの悪影響は少ない。

【0017】繊維内部における塩基性物質の化学的な存在状態や作用については明確にはわかっていない。単純には高温かつ高湿度下で環境中の水分がポリベンザゾール繊維またはフィルム内に侵入し、残留している鉱酸がこの水分により解離してプロトンを放出する。このプロトンを塩基性物質が捕捉して系内を中性に保つことにより、強度低下を防止していると推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

【0018】評価方法は以下のとおりである。高温かつ高湿度下での強度の評価は、繊維およびフィルムについては高温高湿度環境下での保存の前後での繊維の強度保持率を測定することで評価した。高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを用いた。直径5cmの糸巻に繊維またはフィルムを巻き付けて装置にセットし、80℃、相対湿度80%の条件下にて100日間連続運転を行った。

【0019】強度保持率は、高温高湿度保管前後の繊維強度をJIS-L1013に準じてテンシロン試験機(A&D社製、型式RTM250)にて測定し、暴露試験後の繊維強度値を高温高湿度保管試験前の繊維強度値で除して求めた。フィルムについては、長さ5cm、幅1mm、厚さ8.5μmにカットした後、同様にして強度を求めた。

【0020】

【実施例】以下に実例を用いて本発明を具体的に説明す

るが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。なお実施例における各特性値は、以下の方法によって測定した。

【0021】フィルム状ポリベンザゾール：ポリベンザゾールのポリリン酸溶液（ポリマードープ）を調製後、ヒートプレス機で175℃、150kg/cm²の条件下でポリテトラフルオロエチレンシートに挟んだ状態でプレスした。その後、ポリマードープをポリテトラフルオロエチレンシートに挟んだまま130℃で縦方向に3倍および横方向に3倍延伸した。冷却後、ポリテトラフルオロエチレンシートからドーブを剥ぎ取り、残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗した。

【0022】紡糸：フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で行った。紡糸温度150℃で孔径160μm、孔数340のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に押し出した。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は30cmとした。60℃の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を200m/分とし、紡糸延伸倍率を30とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン酸濃度が5000ppm以下になるまで水洗した。

【0023】（実施例1）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成る紡糸ドーブを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。重炭酸アミノグアニジン450gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で3時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0024】（実施例2）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が27dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成る紡糸ドーブを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。3-アミノ-1,2,4-トリアゾール500gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で6時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0025】（実施例3）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成る紡糸ドーブを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。1,3-ジフェニルグアニジン500gをアセトン10L中に溶

解して得られた浴中に50℃で10時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0026】(実施例4) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。1, 3-ビス(2-ベンゾチアゾリル) グアニジン500gをアセトン10L中に溶解して得られた浴中に50℃で9時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0027】(実施例5) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。2-(2-ヒドロキシー5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール500gをアセトン10L中に溶解して得られた浴中に50℃で5時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0028】(実施例6) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。キナゾリン-2, 4-ジオン500gをアセトン10L中に溶解して得られた浴中に50℃で10時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0029】(実施例7) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。ピラジン500gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で10時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0030】(実施例8) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。イソシアヌル酸500gをDMF10L中に溶解して得られた浴中に50℃で9時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0031】(実施例9) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。アニリン500gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で20時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0032】(実施例10) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール13重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸し、糸管に1500m巻き取った。ピリジン300gを水10L中に溶解して得られた浴中に50℃で10時間浸し、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0033】(比較例1) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成る紡糸ドープを前述の方法により紡糸した。この糸を水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られた糸の高温高湿度保管試験を行った結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

引っ張り強度保持率
%

| 実施例 | 引っ張り強度保持率 % |
|-------|----------------|
| 実施例1 | 85 |
| 実施例2 | 84 |
| 実施例3 | 82 |
| 実施例4 | 80 |
| 実施例5 | 84 |
| 実施例6 | 85 |
| 実施例7 | 85 |
| 実施例8 | 84 |
| 実施例9 | 82 |
| 実施例10 | 80 |
| 比較例1 | 45 |

【0035】(実施例11) 30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリ燐酸から成るドープを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質を重炭酸アミノグアニジン100gを水10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

【0036】(実施例12) 30℃のメタンスルホン酸

溶液で測定した固有粘度が24 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質を3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール100gを水10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

【0037】（実施例13）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をイソシアヌル酸100gをDMF10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

【0038】（実施例14）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をピラジン100gを水10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

【0039】（実施例15）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をキナゾリン-2, 4-ジオン100gをアセトン10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

【0040】（実施例16）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が23 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をアニリン100gを水10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このよう

にして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

【0041】（実施例17）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が26 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。このフィルム状物質をピリジン100gを水10L中に溶解して得られた浴中に1分間浸し、水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

【0042】（比較例2）30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が25 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール12重量%と五酸化リン含有率88%のポリリン酸から成るドーブを前述の方法によりフィルム状にした。水で洗浄後、80℃で4時間乾燥した。このようにして得られたフィルムの高温高湿度保管試験を行った結果を表2に示す。

【0043】

【表2】

| 強度保持率 | |
|-------|----|
| % | |
| 実施例11 | 63 |
| 実施例12 | 70 |
| 実施例13 | 68 |
| 実施例14 | 66 |
| 実施例15 | 73 |
| 実施例16 | 64 |
| 実施例17 | 67 |
| 実施例18 | 68 |
| 実施例19 | 60 |
| 実施例20 | 65 |
| 比較例2 | 42 |

【0044】表1、2より明らかなように、塩基性有機化合物が付与されたポリベンザゾール繊維およびフィルムは、高温高湿度下での強度保持率が高いことがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明にかかる組成物、繊維およびフィルムは、高温高湿度下に長時間保管された後も強度保持率が高いため、その利用分野を飛躍的に拡大することができ、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA58 AC12 AC19 BB03 BB07
BC01
4J002 CM021 EN066 ER026 EU046
EU076 EU136 EU166 EU186
GK01
4L035 GG03 JJ18 JJ21 MD06